



基于压电驻极体的微能量采集

张咪 左西 杨同青 张晓青

Research progress of piezoelectrets based micro-energy harvesting

Zhang Mi Zuo Xi Yang Tong-Qing Zhang Xiao-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 247701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200815

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200815>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

抗磁悬浮振动能量采集器动力学响应的仿真分析

Simulation analysis of dynamic response of the energy harvester based on diamagnetic levitation

物理学报. 2018, 67(1): 018501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171551>

窄带随机激励双稳压电悬臂梁响应机制与能量采集研究

Mechanism of a nonlinear bistable piezoelectric cantilever beam under narrow-band random excitations and its energy harvesting

物理学报. 2018, 67(21): 210502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180072>

新型二维三组元压电声子晶体板的缺陷态及振动能量回收

Defect states and vibration energy recovery of novel two-dimensional piezoelectric phononic crystal plate

物理学报. 2019, 68(23): 234206 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190260>

收集振动能的摩擦纳米发电机设计与输出性能

Design and output performance of vibration energy harvesting triboelectric nanogenerator

物理学报. 2019, 68(19): 190201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190806>

基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件

Triboelectric nanogenerator based wearable energy harvesting devices

物理学报. 2020, 69(17): 170202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200867>

基于磁化电流法的双稳压电悬臂梁磁力精确分析

Accurate analysis of magnetic force of bi-stable cantilever vibration energy harvesting system with the theory of magnetizing current

物理学报. 2017, 66(22): 220502 <https://doi.org/10.7498/aps.66.220502>

综述

基于压电驻极体的微能量采集*

张咪^{1) #} 左西^{2) #} 杨同青^{2) †} 张晓青^{1) ‡}

1) (同济大学物理科学与工程学院, 上海市特殊人工微结构材料及技术重点实验室, 上海 200092)

2) (同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

(2020年5月29日收到; 2020年6月26日收到修改稿)

综述了以压电驻极体换能器为核心部件的微能量采集研究, 包括压电驻极体的基本物理原理和性能特点, 以及该材料在微能量采集领域的应用研究. 压电驻极体是具有微孔结构的驻极体材料, 其压电效应是基体聚合物的驻极体性能和材料微孔机械结构协同作用的结果, 是一类新型人工微结构柔性机电耦合材料. 压电驻极体以强压电效应、柔韧、低密度、低声阻抗、薄膜型等为特征, 是制备轻量化柔性传感器和机械能量采集器的理想换能材料. 压电驻极体已被应用于振动能量采集器、人体运动能量采集器、以及声能采集器的研究中. 根据压电驻极体膜受力方向的不同, 可以将能量采集器的工作模式分为 33 模式和 31 模式两种. 本文对基于压电驻极体的三类能量采集器的研究状况进行综述, 并讨论未来的发展方向.

关键词: 压电驻极体微能量采集, 振动能, 人体运动能, 声能**PACS:** 77.84.-s, 77.55.-g, 84.60.-h, 77.65.-j**DOI:** 10.7498/aps.69.20200815

1 引言

随着物联网 (internet of things, IoT) 的快速发展, 越来越多的传感器被应用于无线传感网络 (wireless sensor network, WSN), 预计到 2025 年, 接入物联网的设备数量可高达 754.4 亿^[1]. 其中, 一些传感器常常需要在恶劣环境中 (例如海底和边境) 工作, 而其所依赖的传统电池的使用寿命有限, 因此, 更换传感网络节点的电池成为昂贵或不可能完成的工作. 另一方面, 随着微电子技术的快速发展, 电子器件的功耗越来越低, 通过采集器件周围环境中的废弃能源 (例如光能、热梯度能和机械能), 并将其转变为有用电能的能量采集技术, 是实现传感网络节点自供能, 从而解决上述问题的有效途径之一.

机械能 (包括声能、风能、人体运动能量等) 在环境中普遍存在, 且受自然环境影响较小, 可以随时随地被采集, 故机械能能量采集技术受到了广泛的关注, 是微能量采集领域的热点之一. 利用压电效应、摩擦生电、电磁感应、静电感应等可以实现机械能向电能的转换^[2,3]. 基于不同的换能机制, 机械能量采集器可以分为压电能量采集器 (piezoelectric nanogenerator, PENG) 或 ferroelectric nanogenerator, FENG)、摩擦电能量采集器 (triboelectric nanogenerator, TENG)、电磁式能量采集器 (electromagnetic generator, EMG), 以及静电能量采集器 (electrostatic generator, ESG) 等^[3]. 其中压电能量采集器因其自身的薄膜结构、高机电转换效率、较长的使用寿命、易集成于微机电系统等特点, 成为了微型低功率电子设备中最有希望取代传统电池的能源器件^[4].

* 国家自然科学基金 (批准号: 61761136004) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: yangtongqing@tongji.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: x.zhang@tongji.edu.cn

压电能量采集器主要由压电组件和外部电路构成. 压电组件利用压电材料在受力过程中产生的正压电效应, 将机械能转换为电能. 外部电路用于调理和储存收集到的电能, 为电子元器件提供能源. 压电能量采集器的性能很大程度上取决于压电材料的压电活性、频率特性以及机械性能等. 压电材料的种类有很多, 目前比较常用的有陶瓷锆钛酸铅 (PZT)、含有 β 晶型的铁电聚合物聚偏氟乙烯 (PVDF) 等^[5]. PZT 的压电活性高, 但形状不易改变、易碎、对环境污染较大等缺点使其在压电能量采集器的应用受限. 虽然铁电聚合物 PVDF 膜有良好的柔韧性, 但其压电活性较低^[6]. 近年来, 新型的人工微结构机电换能材料——压电驻极体被应用于压电能量采集, 并成为了微能量采集领域的研究热点之一.

压电驻极体, 又称作铁电驻极体, 是一类具有强压电效应的含有定向排列“巨电偶极子”的微孔结构聚合物薄膜材料. 压电驻极体可分为两类, 一类是双极性压电驻极体, 其体内的微孔内壁上下两面带有极性相反的电荷^[7-10]. 另一类是单极性压电驻极体, 仅在微孔的一个表面上存在极化电荷, 另一个表面上则没有极化电荷^[11]. 压电驻极体不仅拥有与陶瓷材料相当的强压电效应, 而且还具有聚合物材料特有的低声阻抗、柔韧、低密度、环境友好、可大面积成膜以及低成本等特点^[12], 在压电能量采集中具有较大的潜力.

研究最多、最常见的压电驻极体是基于非极性聚合物的双极性压电驻极体, 包括聚丙烯 (PP)^[13,14]、聚四氟乙烯 (PTFE)^[15,16]、氟化聚乙烯丙烯 (FEP)^[17]、环烯烃共聚物 (COC)^[18]、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)^[19] 以及环状透明光学聚合物 (CYTOP)^[20] 等压电驻极体膜.

本文首先介绍这类压电驻极体的基本原理、制备方法以及压电性能, 然后综述压电驻极体材料在振动能量采集、人体运动能量采集以及声能采集方面的研究进展.

2 压电驻极体

2.1 基本原理

2.1.1 压电机理

PVDF 是一种多晶型的半结晶高分子聚合物,

其分子链由 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 单元重复排列而成, 主链上的碳原子在平面上呈 Z 字形, 氢和氟原子在空间的排列决定 PVDF 分子的构象. PVDF 的晶相中有 α , β , γ , δ 和 ϵ 五种晶体, 其中 β 相的自发极化强度最大, 压电效应最强^[21,22]. 获得 β 相的方法有机械拉伸^[23]、电场极化^[24]、过冷结晶^[25]、共混结晶^[26]、受限结晶^[27] 等. 对于含 β 相的铁电聚合物 PVDF, 其内部存在取向的分子偶极子 (图 1(a)). 受到应力时, 由于压电聚合物链内共价键比链间的范德瓦耳斯和静电相互作用强, 故应变主要发生在链间^[28]. 在压电驻极体中, 孔洞内壁俘获的正负空间电荷构成了定向排列的“宏观”偶极子 (图 1(c)), 压电效应来源于孔洞形变导致的单位体积偶极矩的变化, 即极化强度的变化. 图 1(b) 是 Lindner 等^[28] 早期建立的用于解释两种不同聚合物的相似压电行为起源的电荷-弹簧压电模型: 带正、负电荷的粒子由劲度系数为 k_1 和 k_2 的弹簧连接, 即压电效应是带电粒子间弹簧的劲度系数存在差异的一种表现. 可将压电驻极体看作是由两相体系构成的复合材料, 硬相由基体驻极体材料形成, 软相由气孔构成^[29,30].

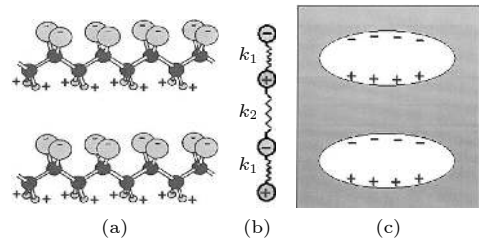


图 1 (a) β 晶型 PVDF 分子链的构象示意图; (b) 用于解释聚合物压电行为的电荷-弹簧模型; (c) 压电驻极体 PP (椭圆形区域为气体孔洞, 其余部分为聚合物基体) (经允许转载, 版权所有 2004, IEEE)^[28]

Fig. 1. (a) Schematic of the molecular chain of β -phase PVDF; (b) charge-spring model for the occurrence of piezoelectricity in polymers; (c) piezoelectret PP (ellipsoidal areas are gas bubble and the dark area is the polymer matrix). Reproduced with permission. Copyright 2004, IEEE^[28].

2.1.2 压电系数

压电效应反映了材料力学量和电学量之间的转换关系, 常用短路压电电荷系数 d_{ij} 或开路压电电压系数 g_{ij} 来表征. 定义式为^[17,31]

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right)_T = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_E, \quad (1)$$

$$g_{ij} = \left(\frac{\partial S_j}{\partial D_i} \right)_T = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial T_j} \right)_D, \quad (2)$$

其中 $i, j = 1, 2, 3$; S_j, E_i, D_i 和 T_j 分别为应变、电场强度、电位移量和应力。

到目前为止, 绝大多数压电驻极体材料表现出较强的纵向压电效应, 而横向压电效应较弱, 因此, 文献中多报道 d_{33} 和 g_{33} 系数. 通常品质因数 $FoM_V = d_{33} \cdot g_{33}$ 比较不同压电材料在相同机械应力作用下产生的电能大小^[32]. 与无机压电材料(如 PZT 的相对介电常数约为 1700) 和传统铁电聚合物(如铁电聚合物 PVDF 的相对介电常数约为 12) 相比, 压电驻极体的相对介电常数非常小(通常在 1.2—2.0 之间), 所以压电驻极体膜的压电电压系数 g_{33} 比 PZT 高 2 个量级, 比铁电聚合物 PVDF 高 1 个量级, 进而可以获得较高的品质因数(见表 1^[33–39]). 由此可见, 与传统的两类压电材料相比, 压电驻极体更适合作为传感器和能量采集器的机电换能材料.

2.1.3 理论模型

Sessler 和 Hillenbrand^[40] 以及 Paajanen 等^[41] 几乎同时独立建立了压电驻极体理论. 如图 2 所示, 假定压电驻极体由 $(i + 1)$ 层固体介质层和 i 层气隙层交替组成, σ_m 为电极上的感应电荷密度, σ_i 为第 i 层固体介质表面电荷密度, E_{1i} 和 E_{2i} 为第 i 层固体介质层中的电场强度, ϵ 为固体介质的相对介电常数, s_{1i} 和 s_{2i} 分别为第 i 层固体介质和气隙层的厚度^[42]. 根据压电驻极体的层状理论模型, 可将压电系数 d_{33} 表示为

$$d_{33} = \frac{\epsilon s}{Y_3} \frac{s_1 \sum_i s_{2i} \sigma_i}{s_2 (s_1 + \epsilon s_2)^2}, \quad (3)$$

其中 Y_3 为厚度方向的杨氏模量, $s_1 = \sum_i s_{1i}, s_2 = \sum_i s_{2i}$. 若假设 $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_i = \sigma$, 则 (3) 式可简化为

$$d_{33} = \frac{\epsilon \sigma}{Y_3} \frac{1 + s_2/s_1}{[1 + \epsilon (s_2/s_1)]^2}. \quad (4)$$

由 (4) 式可看出, 压电系数 d_{33} 与材料的驻极体性能(如电荷密度 σ)、结构特性(如固体介质层和气隙层的厚度) 和力学性能(如杨氏模量 Y_3) 密切相关. 因此, 为了增强材料的压电性能, 可采用的方法包括: 1) 提高孔洞表面的电荷密度; 2) 降低材料的杨氏模量, 即提高材料的柔顺性; 3) 增强电荷密度的同时降低杨氏模量.

图 3 给出了多孔 PP 压电驻极体材料的压电活性(粗线) 和弹性系数(细线) 对材料密度的依赖关系^[43]. 可以看出, 随着密度的增大, 弹性系数先减小后增大, 最小弹性系数对应的孔洞的截面形状为椭圆形(在三维空间中表现为透镜状), 此时的压电活性最高.

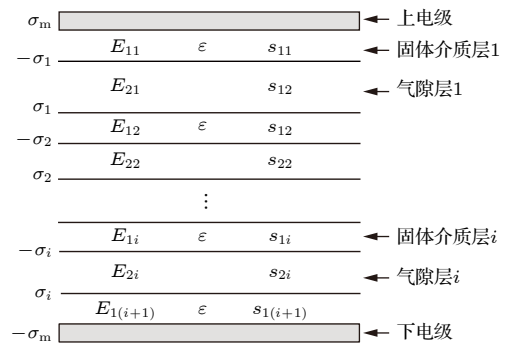


图 2 压电驻极体的层状理论模型^[42]
Fig. 2. Layer model of piezoelectrets^[42].

表 1 一些材料的压电系数^[17]

Table 1. Piezoelectric coefficients of some materials^[17].

材料	$d_{33} / \text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$	$g_{33} / \text{V} \cdot \text{m} \cdot \text{N}^{-1}$	$d_{33} \cdot g_{33} / \text{TPa}^{-1}$	$d_{31} / \text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$	$g_{31} / \text{V} \cdot \text{m} \cdot \text{N}^{-1}$	$d_{31} \cdot g_{31} / \text{TPa}^{-1}$	Ref.
PZT-5H	640	0.021	13.44	-283	-0.0093	2.6	[33]
PVDF	-33	0.33	-10.89	23	0.216	5.0	[34]
PP	140	13*	1820	~2	~0.2	~0.4	[35]
IXPP	620	18.06	11200	—	—	—	[36]
压电驻极体	圆形孔洞FEP层压膜	350	30*	10500	—	—	[37]
交叉隧道FEP层压膜	300	28*	8400	—	—	—	[38]
平行隧道FEP层压膜	—	—	—	32*	3	96	[17]
PDMS	350	28.8	10083	—	—	—	[39]

*由 $g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r}$ 计算得到, ϵ_r 为 1.2.

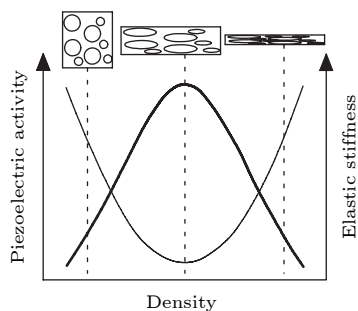


图 3 压电活性(粗线)和弹性系数(细线)对样品密度的依赖关系, 以及对多孔结构的横截面示意图(经允许转载, 版权所有 2006, John Wiley and Sons)^[43]

Fig. 3. Dependence of the piezoelectric activity (thick line) and elastic coefficient (thin line) on the sample density, and the cross section diagram of the corresponding cellular structures. Reproduced with permission. Copyright 2006, John Wiley and Sons^[43].

2.2 制备方法

2.2.1 微孔材料的形成方法

压电驻极体内部微孔形成的传统方法是熔融拉伸发泡. 如图 4 所示, 熔融拉伸发泡是在熔融温度下拉伸添加有无机颗粒物的聚合物^[44]. 由于两组份的机械性能存在巨大差异, 所以在拉伸过程中膜内部形成扁平透镜状的微孔. 微孔的形成也可以通过化学或物理发泡来实现. 化学发泡是利用发泡剂在高温下热分解产生气体而形成微孔结构; 物理发泡则一般采用高压惰性气体为发泡剂, 在饱和状态将物理发泡剂溶解到聚合物基体中, 然后通过外部快速卸压而产生孔洞. 与化学发泡相比, 通常物

理发泡法更加环境友好^[10,45].

显然, 上述制备工艺难以实现对薄膜微观结构的精细调控. 由于压电驻极体薄膜的孔洞形状、尺寸以及孔隙率对压电活性有显著的影响^[10], 故多个科研小组致力于制备可控微孔结构压电驻极体膜. Altafim 等^[46]报道了一种在双层薄膜之间形成直径 1 mm 均匀分布气孔的制备工艺: 将由一面带圆形电极的两片 FEP 膜样品叠放在一起, 然后放入专门设计的机械装置中(其中一侧有真空室), 加热到约 200 °C. 由于所用的温度远小于 FEP 的熔融温度, 故两层膜间的黏合主要靠静电力. 由上述方式得到的样品的示意图如图 5(a) 所示. 2009 年, Altafim 等^[47]开发了另一种模板法制备管状通道 FEP 复合膜: 采用激光切割制备出含多个相互平行的矩形开口 (1.5 mm × 30 mm) 的 PTFE 模板, 然后将该模板插入两层 FEP 薄膜中, 在压力作用下加热至 300 °C. 冷却后, PTFE 矩形开口处的 FEP 膜熔合在一起. 由于 PTFE 的抗黏性能, PTFE 模板在一端切开后很容易地移除, 于是得到如图 5(b) 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图像所示的具有管状通道的 FEP 层合膜. Zhang 等自 2006 年相继提出了栅网压印^[48]和模板压印^[17,37,38,49–52]等制备方法. 如图 5(c) 所示, 栅网压印法是将 FEP 和 PTFE 薄膜交替层叠置于平板上, 然后通过栅网施力从而在高温下对多层膜进行黏合, 所用的熔融黏合温度介于 FEP 和 PTFE 熔点之间, 这是首次报道的有牢固黏合且以氟聚合物为基体的压电驻极体. 在栅网作用下, 网

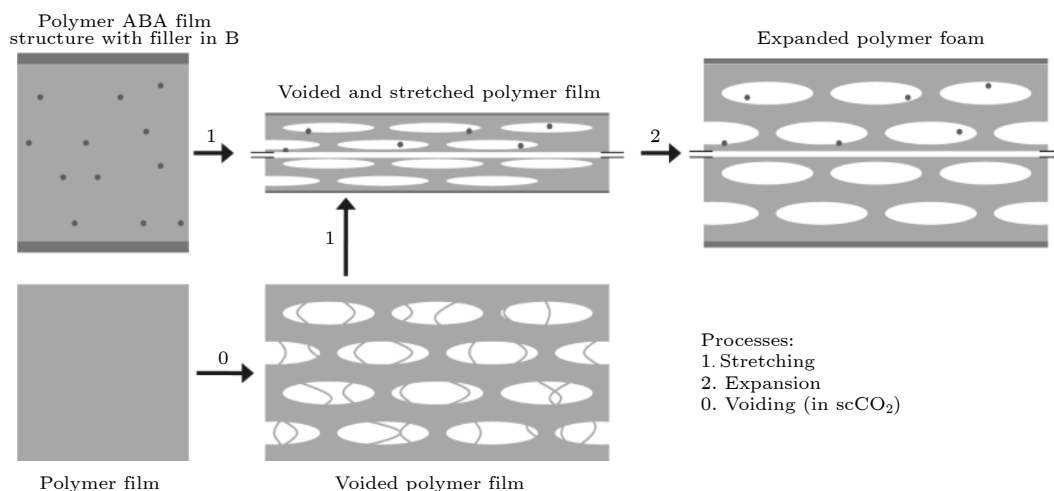


图 4 基于熔融拉伸(上)和发泡剂发泡(下)工艺制备多孔压电驻极体膜示意图(经允许转载, 版权所有 2010, SPIE)^[44]

Fig. 4. Schematic diagram of preparation of cellular piezoelectrets based on melt stretching (top) and foaming agent foams (bottom) processes. Reproduced with permission. Copyright 2010, SPIE^[44].

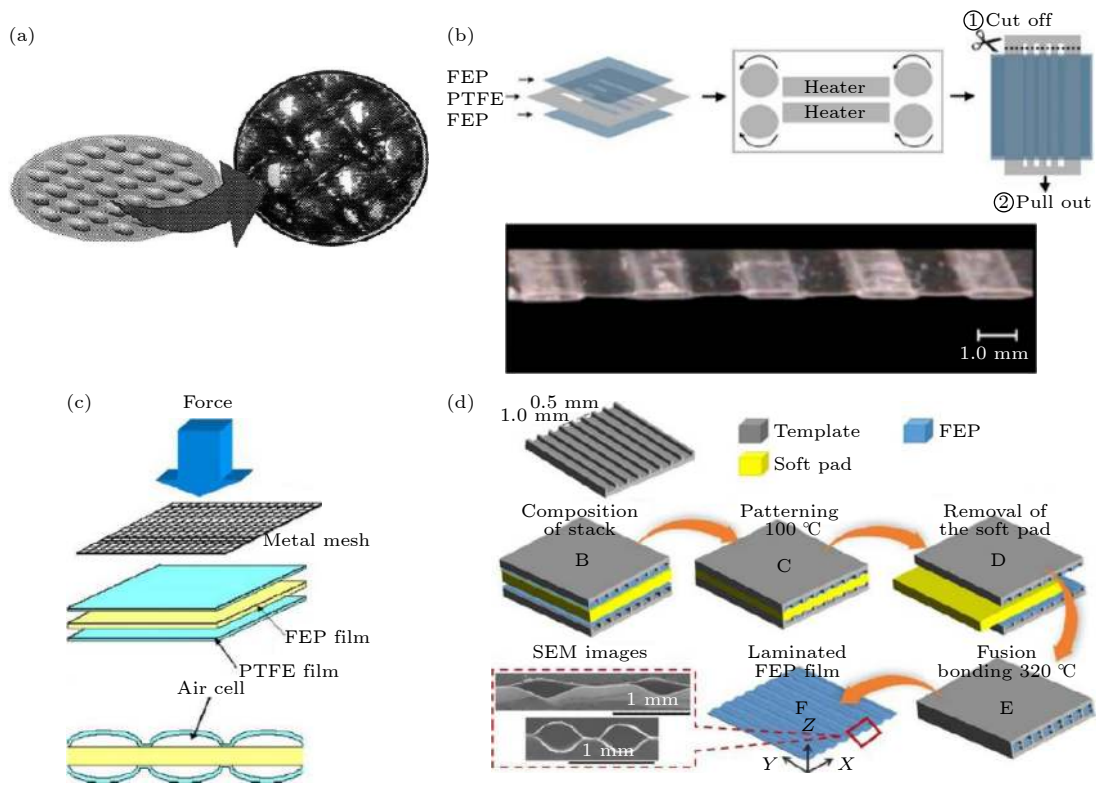


图 5 多孔氟聚合物压电驻极体示意图 (a) 均匀多孔 FEP 层合膜示意图 (经允许转载, 版权所有 2005, IEEE)^[46]; (b) 用平行矩形开口的 PTFE 模板制备具有管状通道的双层 FEP 薄膜的工艺示意图和孔洞的 SEM 图 (经 AIP 出版社许可转载)^[47]; (c) 金属栅网压印制备 PTFE-FEP-PTFE 层合膜示意图 (经允许转载, 版权所有 2006, Springer Nature)^[48]; (d) 模板压印制备平行隧道结构 FEP 层合膜示意图 (图片经允许转载, 版权所有 2018, Elsevier Publishing)^[17]

Fig. 5. Schematic of piezoelectrets of cellular fluoropolymer: (a) Schematic of uniform cellular FEP laminated film. Reproduced with permission. Copyright 2005, IEEE^[46]; (b) a schematic illustration of the fabrication process with a PTFE template with parallel rectangular openings to prepare a two-layer FEP film with tubular channels and the SEM image of the air voids. Reproduced with the permission of AIP Publishing^[47]; (c) schematic of PTFE-FEP-PTFE laminated film prepared by metal mesh patterning. Reproduced with permission. Copyright 2006, Springer Nature^[48]; (d) schematic of template patterning fabrication process of FEP laminated film with parallel-tunnel structure. Images reproduced with permission. Copyright 2018, Elsevier Publishing^[17].

格区域的 FEP 和 PTFE 薄膜在高温下紧固地黏合在一起, 而网孔即未受力的区域在薄膜之间残留了一定量气体, 故最终在叠层薄膜之间形成了微孔结构^[48]. 该工艺可以通过改变栅网的结构参数来实现微孔结构的人工调控. 此外, 采用另一种模板压印法亦可调控微孔结构, 且已获得了方形孔洞阵列结构^[49,50]、圆形孔洞阵列结构^[37]、交叉隧道结构^[38]及平行隧道结构(图 5(d))^[17,51,52]的有序微孔结构薄膜. 其中平行隧道结构 FEP 薄膜的制备流程示意图如图 5(d) 所示: 在两个带有平行凹槽结构的模板之间夹一个软垫, 软垫的上下表面各有一层 FEP 薄膜(图 5(d)-B), 以此作为整体进行热压(图 5(d)-C), 随后去除软垫(图 5(d)-D), 将模板对称夹紧使两层 FEP 膜的接触部分在高温下热黏合(图 5(d)-E), 待温度降为室温后去除模板, 从而得到具有平行隧道结构的 FEP 膜(图 5(d)-F).

Li 和 Zeng^[53]报道了一种超临界二氧化碳(CO₂)辅助低温制备矩形通道 COC 层合膜. 如图 6(a) 所示, 用激光将两层 COC 薄膜刻蚀出矩形通道的阵列, 然后将其与另外三层普通 COC 薄膜交替堆叠. 在超临界 CO₂ 的辅助下, 层与层在温度为 120 °C 时黏合. Kachroudi 等^[39,54,55]提出一种低成本的微腔模具: 将掩模附在光敏胶片(Riston MM540)上, 并放到紫外光刻系统中进行固化, 于是感光胶片被冲洗成一定规格的圆柱体阵列模具. 采用旋涂法在模具上先制备出多孔聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜, 然后与另外两层致密 PDMS 交替层叠并采用等离子黏接技术黏合, 形成多孔结构. Zhong 等^[56]采用热压法制备出了一种以柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯/乙烯-醋酸乙烯共聚物(PET/EVA)为基体材料的压电驻极体. 如图 6(b) 所示, 在柔性 PET 驻极体膜边界处贴环形 EVA 胶层, 称为 EVA/

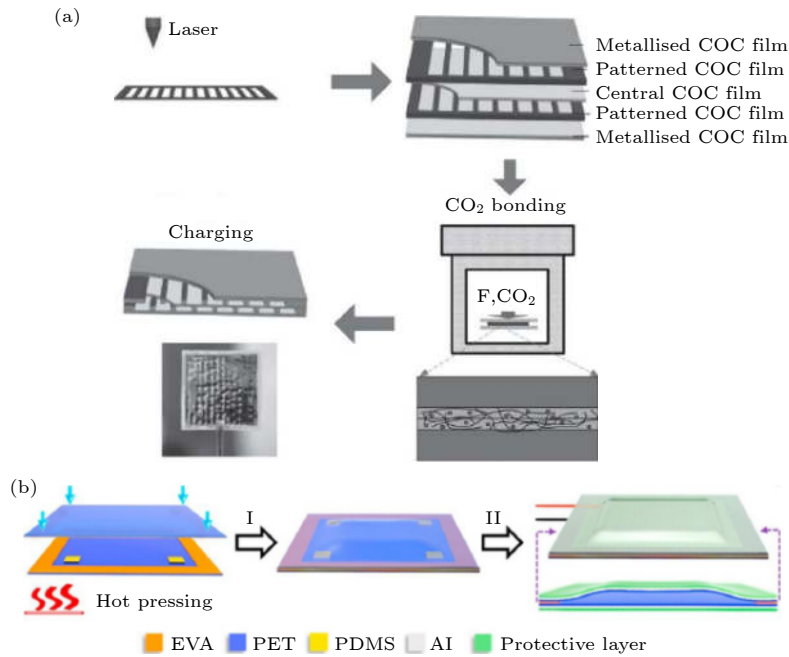


图 6 一些多孔压电驻极体制备工艺示意图 (a) 超临界二氧化碳辅助低温组合法制备 COC 层合膜示意图 (经允许转载, 版权所有 2013, John Wiley and Sons)^[53]; (b) 制备拱形气泡 PET/EVA/PET 复合膜示意图 (图片经允许转载, 版权所有 2017, Elsevier Publishing)^[56]

Fig. 6. Schematic preparation process of other typical cellular piezoelectrets: (a) Schematic of COC laminated film prepared by supercritical CO₂-assisted low temperature assembly method. Reproduced with permission. Copyright 2013, John Wiley and Sons^[53]; (b) schematic of preparing arched bubble PET/EVA/PET composite film. Images reproduced with permission. Copyright 2017 Elsevier Publishing^[56].

PET 层合膜. 将四个 PDMS 膜充当垫片固定在 EVA/PET 层合膜的四个角上, 随后在顶部放置另一层 EVA/PET 层合膜, 通过热压方法使之黏合, 形成高度为 0.5—1 mm 的拱形气隙 PET/EVA/PET 层压膜.

将以上制得的层压复合膜适当极化, 便可得到双极性压电驻极体. 此外, 单极性压电驻极体研究亦取得了一些进展^[11,57–59]. 2014 年, Rychkov 等^[57]首次提出并制备了单极性压电驻极体. 2019 年, Ma 等^[11]首次将制备得到的单极性 FEP 压电驻极体用于振动能量采集研究. 由于电荷的极性可以选择, 所以单极性压电驻极体材料能够具有更好的热稳定性. 相关实验结果表明, 在室温下保存 8 天, 样品的表面电势仍保持在初始值的 80% 以上.

2.2.2 极化

极化是多孔聚合物内部形成取向的宏观偶极子, 进而产生压电效应的关键. 常用的极化方式包括电晕极化和接触法极化 (图 7). 电晕极化是在针-板电极间施加非均匀电场, 引起媒介气体在针电极周围产生间歇性的局部放电, 产生的离子束在

电场的作用下沉积到电介质表面或近表面. 随着沉积电荷的增多, 沉积电荷在材料内部孔洞中激发的电场逐渐增强, 当达到临界值时, 孔洞内部气体发生击穿放电, 产生的正负电荷分别被孔洞上下内壁捕获, 从而达到极化效果. 接触法极化则是直接在多孔聚合物上下表面电极间施加高电压, 内部孔洞

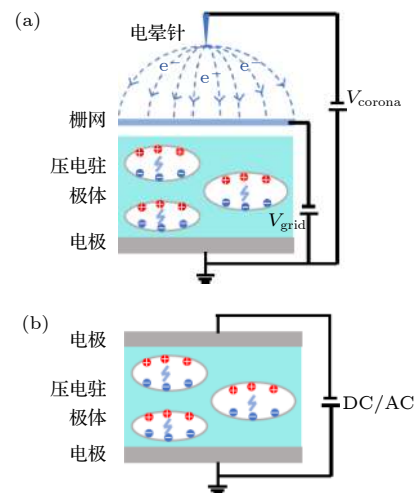


图 7 极化方式 (a) 电晕极化; (b) 接触法极化

Fig. 7. Polarization methods: (a) Corona polarization; (b) contact polarization.

中的气体在强电场下发生击穿放电,产生极化.接触法极化方式需要的电压较低,效率更高^[29],但对材料的品质要求较高.此外,还可以借助软 X 射线(软 X 射线是一种能量高达几十 keV 的电磁辐射)进行极化.在软 X 射线照射下,气体分子发生光离子化,可通过偏置电压将其分离到相反方向的孔洞内壁上,达到极化效果^[60].电晕极化更适合于规模化生产,有助于提高良品率;接触法极化对材料的品质要求较高,若材料中存在缺陷,就容易导致极化失败;软 X 射线极化效率较低,极化设备复杂,并且安全防护需要特别加强.

2.3 压电性能的特征

2.3.1 压强特性

在压电功能材料的产业化应用中,要求材料的压电系数在一定压强范围内必须满足良好的线性关系,故压强特性是评价压电驻极体压电性能的重要指标之一^[36,61].对于由栅网压印得到的多孔氟聚合物复合膜,其准静态压电系数 d_{33} 在 1—18 kPa 的压强范围内随着压强的增大先上升,然后趋于平坦,起伏在 10% 以内^[61].由模板压印得到的圆形孔洞阵列的氟聚合物膜,其准静态压电系数 d_{33} 随压强在 0—15.7 kPa 内的变化同样先小幅度增大,之后呈下降趋势^[37].这种小压力范围内压电系数 d_{33} 的增大可能是由层合薄膜表面不平整和厚度变化引起的.在 0—6 kPa 内测量交叉隧道结构 FEP 的准静态压电系数 d_{33} ,其压强依赖性较为明显,变化范围在 3000—10000 pC/N.这种薄膜可应用于压强较小、压强范围较窄的器件,如麦克风、超声波接收器等;也可应用于对线性度没要求,但要求总输出电荷或电压较大的器件,如微能量采集器或压电开关.由超临界 CO₂ 辅助低温制备的 COC 层合膜的压电系数 d_{33} 几乎不受施加压力 (≤ 20 kPa) 的影响^[53].PET/EVA 压电驻极体在外加压力小于 1.33 kPa 时,负载峰值电流密度随压力线性增大.当外加压力大于 1.33 kPa 时,负载峰值电流密度则以更小速率呈线性增大^[56].这表明该材料的压电系数在一定的压强范围内具有良好的线性关系.

2.3.2 频率特性

多孔 PP^[62]、栅网压印制备的封闭气孔氟聚合物复合膜^[48]、以及交叉隧道结构 FEP^[38] 压电驻极

体的频率响应曲线均显示压电系数 d_{33} 随频率的增大略有下降,这与材料整体的杨氏模量随频率增加而增强相关.对于平行隧道结构 FEP 膜,其压电电压系数 g_{31} 的频率响应随频率增大亦略有减小,变化范围为 0.8—0.5 V·m/N (0—100 Hz)^[17].

2.3.3 温度特性

由于多孔 PP 压电驻极体中的电荷热稳定性较差,故其工作温度一般在 50 °C 以下.氟聚合物薄膜最重要的特点是其热稳定性较 PP 压电驻极体更高:栅网压印氟聚合物复合膜在 90 °C 下老化 1 天后,准静态压电系数 d_{33} 仍在 500 pC/N 以上,4 天后达到稳定值 350 pC/N^[48];圆形孔洞阵列氟聚合物在 120 °C 老化 3000 min 后,剩余的准静态压电系数 d_{33} 仍在 1000 pC/N 以上^[37];对交叉隧道 FEP 在 125 °C 下老化 300 min,其准静态压电系数 d_{33} 在 200—300 pC/N 之间^[38].此外,CO₂ 在 120 °C 老化 1 h,准静态压电系数 d_{33} 仍保持初始值的 90%^[53].

因此,在考虑将压电驻极体应用于能量采集器之前,必须根据具体的应用场景、机械能来源的频率和加速度、环境的温湿度等具体特征选择合适的压电驻极体材料,从而获得输出功率高且性能稳定的能量采集器.

3 基于压电驻极体的能量采集技术

与压电陶瓷 PZT 和铁电聚合物 PVDF 相比,基于压电驻极体的能量采集的研究起步较晚.但是,自 2012 年 Anton 和 Farinholt^[63] 首次报道了基于 PP 压电驻极体膜的能量采集器的初步实验结果后,越来越多的学者加入到了相关研究之中.

3.1 能量采集模式

根据对压电驻极体薄膜施加载荷方式的不同,可将能量采集分为 33 和 31 两种模式(见图 8):33 模式代表薄膜极化方向与加载方向均沿厚度方向;31 模式代表薄膜极化方向为厚度方向,而力的加载方向沿其表面.Pondrom 等^[64,65] 提出了基于压电驻极体的 33 模式能量采集理论模型,并已得到实验的多次验证^[64,66].就 31 模式的能量采集^[17,52,67],Anton 等^[67] 给出了相关的理论推导.由泊松效应可知,沿平面双轴加载时的应变分量

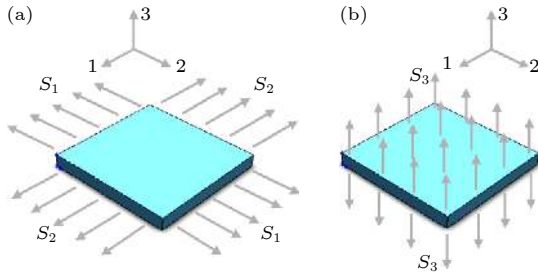


图 8 (a) 沿压电驻极体膜平面双轴加载示意图; (b) 垂直于压电驻极体膜平面加载示意图^[30]

Fig. 8. (a) Schematic of biaxial loading along the plane of piezoelectric film; (b) schematic of loading perpendicular to the piezoelectric film^[30].

S_1 和 S_2 会引起厚度方向产生应变 S_3 , 关系式为

$$S_3 = -\frac{\nu_{13} + \nu_{23}\nu_{12}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}S_1 - \frac{\nu_{13}\nu_{21} + \nu_{23}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}S_2, \quad (5)$$

其中 $\nu_{ij} = -S_j/S_i$ 为泊松比. 流经负载电阻 R_1 的电流为

$$\frac{d}{dt} \left(\int \mathbf{D} \cdot \mathbf{n} dA \right) = \frac{v}{R_1}, \quad (6)$$

其中 v 为负载电阻两端电压. 电位移量 D_3 为

$$D_3 = d_{33}Y_3^E S_3 + \varepsilon_{33}^S E_3, \quad (7)$$

其中 Y_3^E 为短路情况下厚度方向的弹性模量, ε_{33}^S 为应变不变时的介电系数, E_3 为电场强度. 因此, 负载电阻两端输出电压的动态方程为

$$C_p \frac{dv}{dt} + \frac{v}{R_1} = \vartheta_1 \frac{dS_1}{dt} + \vartheta_2 \frac{dS_2}{dt}, \quad (8)$$

其中 C_p 为压电驻极体膜的电容值, ϑ_1 和 ϑ_2 为依赖电极面积 A 、泊松比、弹性模量 Y_3^E 及压电系数 d_{33} 等参数的机电耦合系数. 据此可得到输出功率的理论表达式.

3.2 能量采集类型

本文根据能量采集对象的不同将压电驻极体能量采集分为振动能量采集、人体运动能量采集和声能采集三种类型, 并对其进行综述. 振动能量采集用于采集工厂机器、飞机、汽车等产生的机械振动能, 频率主要集中在 200 Hz 以下; 人体运动能量采集用于采集人体在日常生命活动中产生的动能, 频

率较低, 一般在 10 Hz 以下; 声能采集则主要采集环境中的噪声, 主要集中在几百到几千赫兹范围.

3.2.1 振动能量采集

在日常生活中存在着大量振动源, 如工厂机器、飞机、汽车等, 它们在工作过程中产生的振动能量耗散在环境中, 造成能源的浪费. 压电驻极体微能量采集可以在不影响机器正常运转的情况下采集部分废弃的振动能, 因此基于压电驻极体振动采集的研究成为了学术界的一个热点.

Anton 和 Farinholt^[63] 首先探索了利用多孔 PP 压电驻极体对振动能量进行采集的可行性. 实验中样品的动态压电系数 d_{33} 为 35 pC/N, 活性面积 A 为 2.54 cm × 2.54 cm. 如图 9 所示, 将质量为 1 kg 的振子置于薄膜的活性区域, 并设置加速度峰值 a 为 ± 0.5g (g 为重力加速度) 且频率为 500 Hz 的正弦激励, 当负载电阻从 10 kΩ 增大到 400 kΩ 时, 对应输出功率从 2.5 nW 增大到 40 nW. 值得注意的是, 实验所用样品的活性面积仅为 6 cm². 考虑到多孔 PP 压电驻极体膜的质量密度仅为 PZT 的 5% 左右, 以及柔性和可大面积成膜等特点, 故可通过大幅增加活性面积来提高输出功率, 达到为低功耗电子器件供电的目的. 2014 年, Anton 等^[67] 增大了样品的压电活性和活性面积, 并将振动方式变为 31 模式的横向正弦激励, 再次研究了基于多孔 PP 压电驻极体的振动能量采集. 结果表明, 基于压电系数 d_{33} 和活性面积 A 分别为 175 pC/N 和 15.2 cm × 15.2 cm 的 PP 压电驻极体能量采集器, 当样品横向拉伸长度及工作频率分别为 ± 73 μm 和 60 Hz 时, 给 1 mF 的存储电容器充电 30 min, 能够使其电压达到 4.67 V, 平均输出功率达到 6 μW, 这一实验结果证明了压电驻极体能量采集器有为小型电子元件供电的能力, 但其输出功率与 PZT 压电能量采集器还有较大的差距.

Pondrom 等^[64] 设计了一种多层 PP 压电驻极体堆叠结构的振动能量采集器, 在增大样品活性面积的同时缩小了器件整体尺寸. 将薄膜折叠和层叠, 分别对应电学上的并联和串联, 在力学上则为串联, 推导出的 33 模式下输出功率表达式为

$$P_{s,p} = \frac{m_s^2 R_1 (pd_{33})^2 \omega^2 a^2}{\left\{ \left[(\omega/\omega_{0,n})^2 - 1 \right]^2 + 4\zeta_m^2 (\omega/\omega_{0,n})^2 \right\} \left\{ 1 + \left[R_1 \left(\frac{p}{s} C_0 + C_{\text{par}} \right) \omega \right]^2 \right\}}, \quad (9)$$

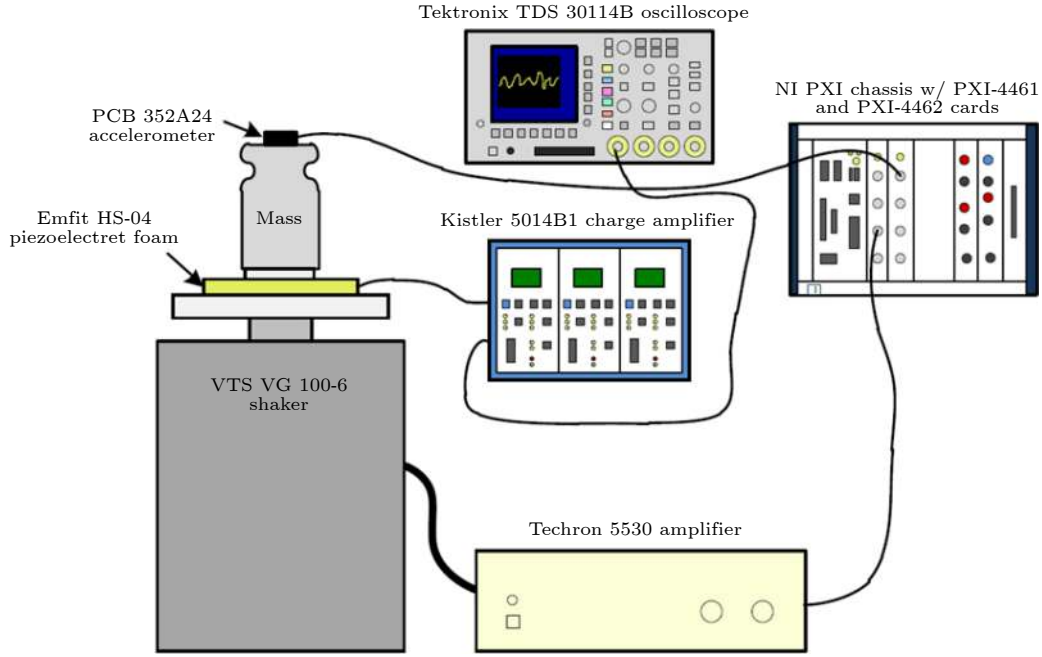

 图 9 动态 d_{33} 测试及能量采集实验装置示意图 (经允许转载, 版权所有 2012, SPIE)^[63]

Fig. 9. Schematic of experimental setup used for dynamic d_{33} testing and energy harvesting. Reproduced with permission. Copyright 2012, SPIE^[63].

其中 m_s 为振子质量, R_l 为负载电阻, p 为电学并联层数, s 为电学串联层数, ζ_m 为阻尼比, C_0 为单层样品电容, C_{par} 为寄生电容, ω 为角频率, $\omega_{0,n}$ 为共振角频率. $\omega_{0,n}$ 的表达式为

$$\omega_{0,n} = \sqrt{\frac{YA}{ntm_s}} = \frac{1}{\sqrt{n}}\omega_{0,1}, \quad (10)$$

其中 Y 为杨氏模量, A 为振子与样品的接触面积, $n = sp$ 为样品总层数, t 为单层样品厚度. 在共振频率下可获得最大功率, 该频率下的最佳负载为

$$R_{l,\text{opt}} = \frac{1}{\omega_{0,n} \left(\frac{p}{s}C_0 + C_{\text{par}} \right)}. \quad (11)$$

若寄生电容可忽略不计, 则最佳负载电阻在共振频率下获得的最大输出功率为

$$P_{\text{opt},n} = \sqrt{n} \frac{m_s^2 d_{33}^2 a^2 \omega_{0,1}}{8\zeta_m^2 C_0} = \sqrt{\frac{nYtm_s^3}{A}} \frac{d_{33}^2 a^2}{8\zeta_m^2 \varepsilon}. \quad (12)$$

为了方便比较不同能量采集器的性能, 通常采用归一化输出功率. 常用的归一化输出功率是单位重力加速度下器件的输出功率, 即

$$P_N = P \left(\frac{g}{a} \right)^2, \quad (13)$$

其中 P 为实际加速度对应的输出功率, a 为实际的加速度, g 为重力加速度. 关于该模型的详细理论

推导可查阅 Pondrom 等的另一篇文章^[65]. 实验中使用的单层 PP 压电驻极体膜的活性面积为 25 mm^2 , 层数 $n = 9$ (电学串联层数 s 和电学并联层数 p 都为 3). 当振子质量为 8 g 、加速度为 9.81 m/s^2 时, 在谐频 140 Hz 处可得到 $1.3 \text{ }\mu\text{W}$ 的最大输出功率^[64]. 理论预测与实验结果具有良好的 consistency.

为了提高输出功率, Ray 和 Anton^[68] 将 PP 压电驻极体层数增加到 20 和 40 层, 单层压电驻极体膜的活性面积增大至 $25.4 \text{ mm} \times 25.4 \text{ mm}$, 并用制成的能量采集器给电容器充电. 对 20 层的器件在谐频处施加加速度为 $0.5g$ 的激励, 15 min 内可将一个 $100 \text{ }\mu\text{F}$ 的电容器充电到 1.45 V , 并产生 $0.45 \text{ }\mu\text{W}$ 的峰值功率; 对 40 层的器件在谐频处施加加速度为 $0.5g$ 的激励, 15 min 内可将一个 $100 \text{ }\mu\text{F}$ 的电容器充电到 1.7 V , 并产生 $0.89 \text{ }\mu\text{W}$ 的峰值功率.

Sessler 等^[66] 同样使用堆叠和折叠方式制备了交联聚丙烯 (IXPP) 压电驻极体振动能量采集器, 并系统分析了输出能量和共振频率对振子质量和样品层数等参数的依赖关系. 将 3 层直径为 20 mm 的圆形 IXPP 压电驻极体堆叠并串联, 在不同振子质量下进行振动能量采集实验. 实验规律与理论表达式 (12) 式和 (10) 式一致: 归一化输出功率正比

于 $m_s^{3/2}$, 共振频率反比于 $m_s^{1/2}$. 使用叠层后样品面积为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的 IXPP 膜, 保持振子质量不变, 改变折叠和堆叠层数, 对共振频率及输出功率进行测试, 实验结果与理论符合, 即归一化最佳输出功率与 \sqrt{n} 成正比, 共振频率与 \sqrt{n} 成反比. 这种堆、折叠压电驻极体能量采集器在实际应用中的优势在于: 通过改变参数 n, s, p , 可改变器件的输出电荷、电容及电压, 从而设计出适用于特定情况的能量采集器. 而且, 可通过调节 s 和 p 改变最佳负载电阻, 由此达到阻抗匹配的目的. 实验结果显示, 通过使用 8 层直径为 20 mm 的圆形 IXPP 样品, 当振子质量为 20 g 时, 可得到的归一化最佳输出功率为 $80\text{ }\mu\text{W}$.

Zhang 等^[69] 利用交叉隧道结构 FEP 压电驻极体进行了振动能量采集研究. 实验所用样品的准静态压电系数 d_{33} 高达数千 pC/N , 活性面积 A 为 7.1 cm^2 , 当振子质量、加速度以及工作频率分别为 69.5 g , $0.2g$ 和 120 Hz 时, 得到的归一化最佳输出功率可达 $73\text{ }\mu\text{W}$. 为了演示该能量采集器具备给低功耗电子设备充电的能力, 将一个活性面积为 3.1 cm^2 , 振子质量为 54 g 的振动能量采集器作为

供电电源, 在 150 Hz 的振动频率下, 可以将 LED 灯充分点亮. 2018 年, Zhang 等^[17] 利用具有显著横向压电活性的 FEP 压电驻极体膜制备了压电能量采集器. 如图 10(a) 所示, 将平行隧道结构 FEP 压电驻极体膜固定在支撑结构的两端, 振子质量使得薄膜发生了轻微的静态形变, 由此形成的夹角 α 将样品受到的横向拉力放大, 充分利用了薄膜在横向上较大的压电活性 ($g_{31} = 3.0\text{ V}\cdot\text{m/N}$). 对于一个尺寸小于 1 欧分的能量采集器 (图 10(b)), 当振子质量为 0.09 g 时, 可获得 $57\text{ }\mu\text{W}$ 的归一化输出功率 (图 10(c)). 将器件连接整流电桥做电源, 可以成功将 LED 灯点亮 (图 10(d)). 2019 年, Ma 等^[11] 在此器件的结构设计思想的基础上研究了基于平行隧道 FEP 单极性压电驻极体的振动能量采集. 如图 11 所示, 这是一种平行隧道结构 FEP 单极性压电驻极体, 其中一侧的 FEP 膜经电晕极化带负电, 另一侧 FEP 膜不带电 (图 11(a)). 基于该材料制备得到的 31 模式能量采集器可在 3 g 的负载下, 在 22 Hz 的共振频率下获得 $355\text{ }\mu\text{W}$ 的归一化输出功率 (图 11(b)). 使用该能量采集器同样可成功点亮 LED 灯 (图 11(c)). 最近, Ben Dali 等^[70]

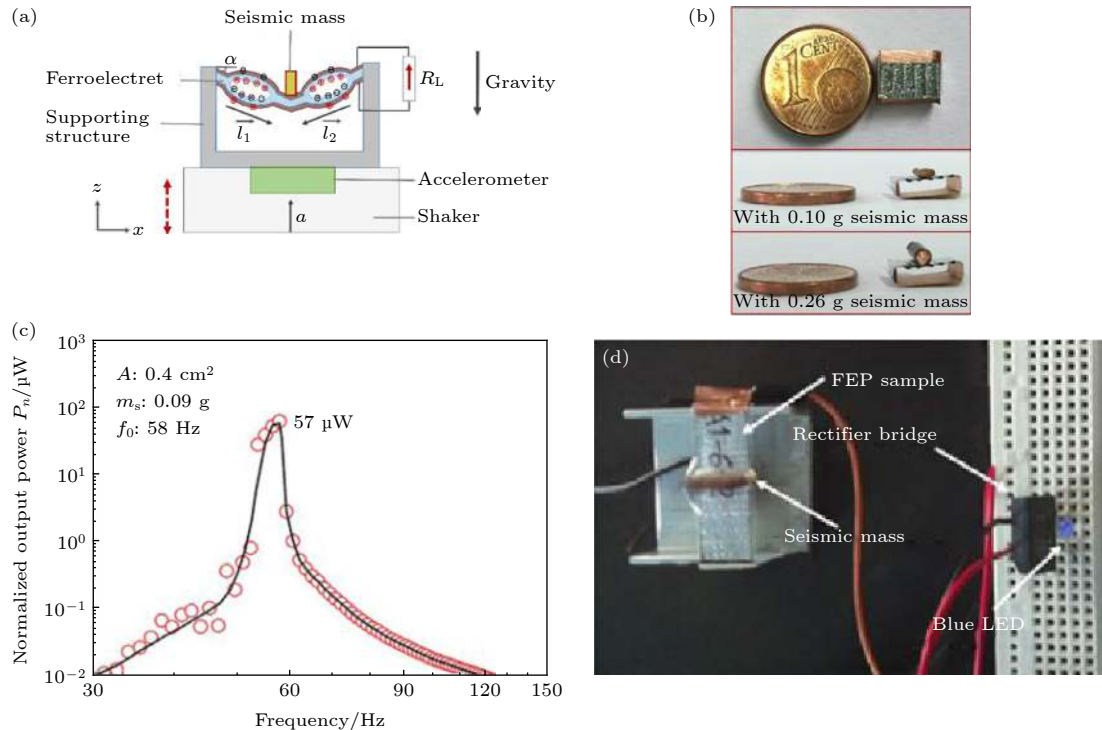


图 10 (a) 能量采集装置示意图; (b) FENG; (c) 归一化输出功率随频率的变化; (d) 用于点亮 LED 灯的能量采集装置 (图片经允许转载, 版权所有 2018, Elsevier Publishing)^[17]

Fig. 10. (a) Schematic of energy harvesting setup; (b) FENG; (c) measured normalized power generated by a FENG; (d) setup of energy harvester to power LED. Images reproduced with permission. Copyright 2018, Elsevier Publishing^[17].

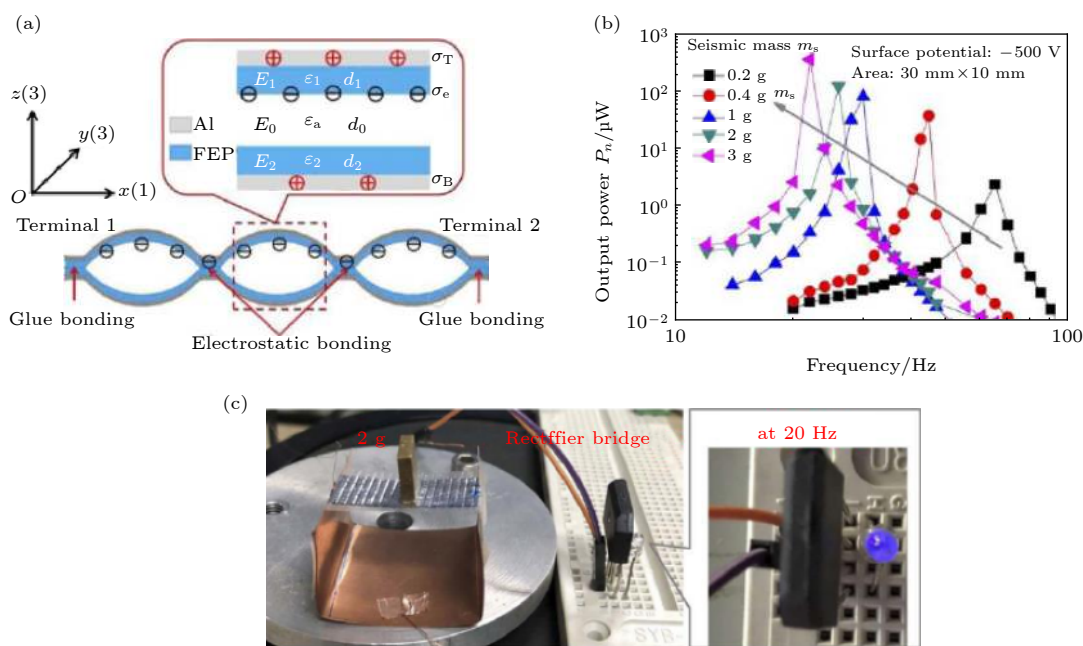


图 11 (a) FEP 单极性压电驻极体结构的截面示意图 (上层膜带负电, 下层膜不带电); (b) 归一化输出功率与频率的关系; (c) 用 FEP 单极性铁电驻极体能量采集装置点亮 LED 灯^[1]

Fig. 11. (a) Schematic cross sectional view of the structure of the FEP unipolar ferroelectret (The upper layer is negatively charged and the lower layer is not charged); (b) normalized output power vs. frequency; (c) setup of energy harvester to power LED^[1].

在平行隧道结构 FEP 压电膜和 3D 打印的支撑基片之间引入较大距离的气隙, 制成带有气隙的单臂悬臂梁结构能量采集器, 这不仅增强了器件的结构稳定性, 而且显著提高了输出功率.

3.2.2 人体运动能量采集

人类在每天的生命活动 (肢体运动、脉搏、心脏跳动、呼吸、声带振动等) 中会产生大量的机械能. 这种能量在日常生活中普遍存在, 取之不尽, 且不受光照、温度等自然环境的影响. 能量采集器在人体能量采集领域的应用主要包括可穿戴传感器、压电地板等.

基于能量采集技术的自供电可穿戴传感器的主要应用方向有远程智能医疗、智能家居等. 可穿戴传感器作为一种动态应变传感器, 一般附着在人的喉部、腕部、腹部或足底等部位, 用于测量人的呼吸、心跳、脉搏、声纹、运动步数等信息, 是 IoT 的重要组成部分. 可穿戴传感器一般要求材料具有良好的灵活性、高灵敏度、出色的稳定性和自供电功能^[71], 因此压电驻极体被认为是最理想的可穿戴传感器的材料之一. 当人在运动时, 压电驻极体可以将皮肤表面的振动能量转化为电能, 一方面作为压电传感器, 可以获取皮肤表面的各种动态应变

信息; 另一方面还可以对自身进行供电, 即无需添加额外的电源为其供电, 大大提高了可穿戴传感器的使用寿命和转换效率.

声纹传感器一般放置在喉部声带附近, 当佩戴者说话时, 因说话的内容, 说话者的音调、响度不同, 声带的振动情况也会产生变化. 声纹传感器因接收不同的振动信号会产生特征电信号, 由此可以区分出不同的说话人和不同的说话内容. Li 等^[71]利用 PP 膜制备了可穿戴声纹传感器 (如图 12(a) 所示). 通过热膨胀处理 PP 膜, 电晕极化对 PP 膜充电, 随后通过磁控溅射将铝电极沉积在样品表面, 制备得到了单层的样品膜. 将三张预处理好的样品膜层压在一起得到了用于声纹辨别的压电驻极体样品. 基于这种传感器制得的声纹识别系统可以利用特征电流信号记录说话人的说话内容和声纹特征. 当有人试图打开声纹密码箱时, 这个识别系统会对说话者的语音密码进行两次识别, 只有当语音密码和说话者的声纹都正确时, 密码箱才会打开.

Yan 等^[72]利用热诱导相分离的方法制备了多孔 PP/PZT 复合框架的三维细胞传感器阵列 (如图 12(b)). 这种压电驻极体的生物相容性很好, 超薄 (80 μm), 质量轻且柔韧性好. 在软机器人、人工智能、医疗保健监测等领域展现了较好的前景. 将

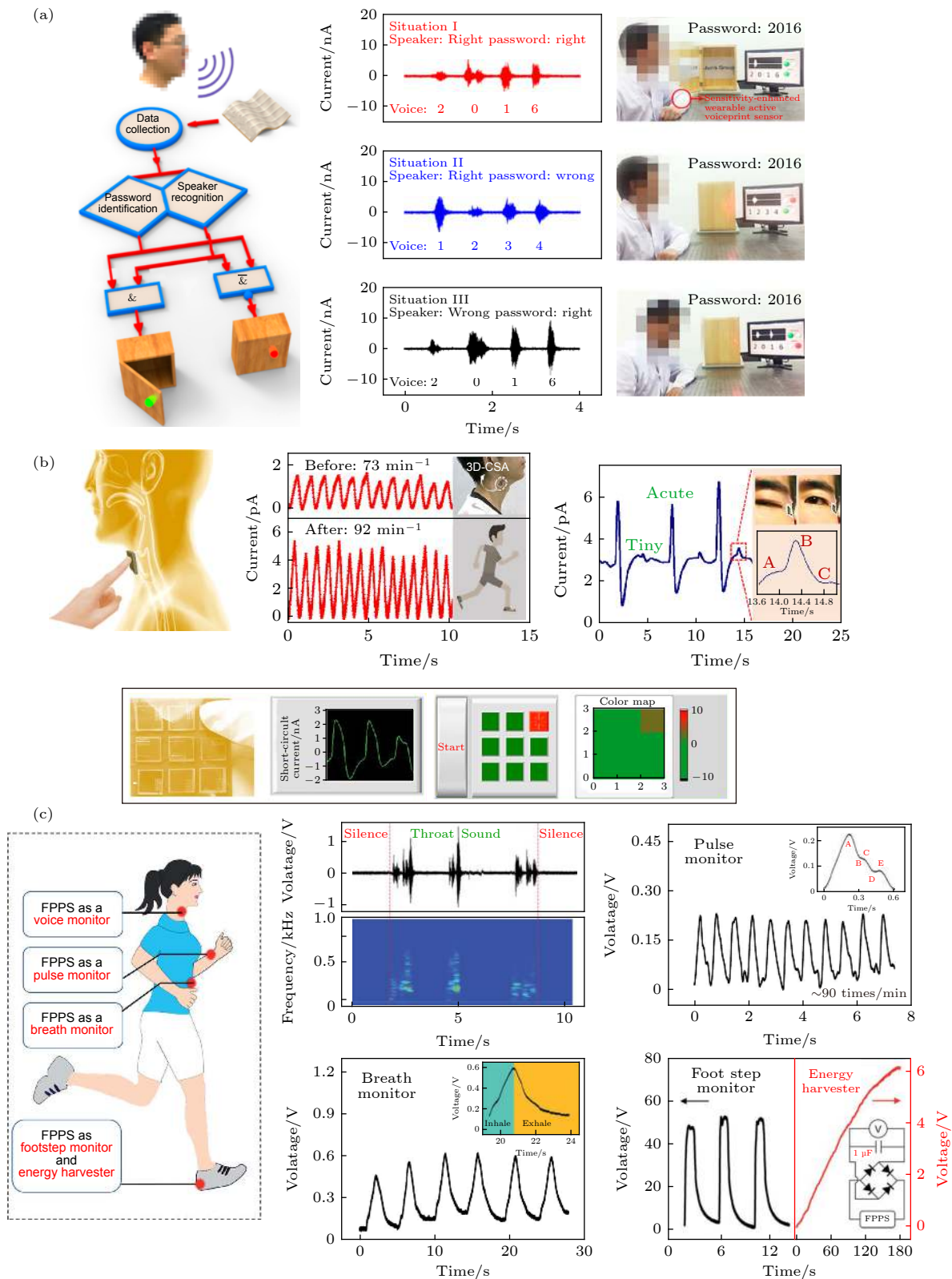


图 12 可穿戴传感器 (a) PP 可穿戴声纹识别传感器 (图片经允许转载, 版权所有 2017, American Chemical Society)^[71]; (b) 多孔 PP/PZT 复合框架的三维细胞传感器阵列 (图片经允许转载, 版权所有 2018, American Chemical Society)^[72]; (c) PFA 压电柔性压力传感器 (图片经允许转载, 版权所有 2018, Royal Society of Chemistry)^[73]

Fig. 12. Wearable sensors: (a) Voiceprint recognition system based on PP films. Images reproduced with permission. Copyright 2017, American Chemical Society^[71]; (b) three-dimensional cellular sensor array (3D-CSA) array for wearable biomedical monitoring based on cellular PP/PZT composite films; Images reproduced with permission. Copyright 2018, American Chemical Society^[72]; (c) flexible piezoelectric-based pressure sensors based on PFA films. Images reproduced with permission. Copyright 2018, Royal Society of Chemistry^[73].

这种细胞传感器阵列放置在喉部可以作为声纹传感器; 贴在颈动脉附近可以监控运动过程中的脉搏心率等健康信息; 贴在眼部附近肌肉可以检测人的眨眼频率, 当驾驶员在驾车过程中出现疲劳驾驶, 眼部肌肉运动幅度较小, 可以触发警告信号. 另外,

这种材料还被用于研制成触摸成像系统, 将方形的驻极体膜做成了 3×3 的阵列传感器, 当其中的某块被手指按压时, 正方形 LED 的颜色会发生变化, 从而实现触摸的可视化.

Wu 等 [73] 利用热压的方法将可溶性聚四氟乙

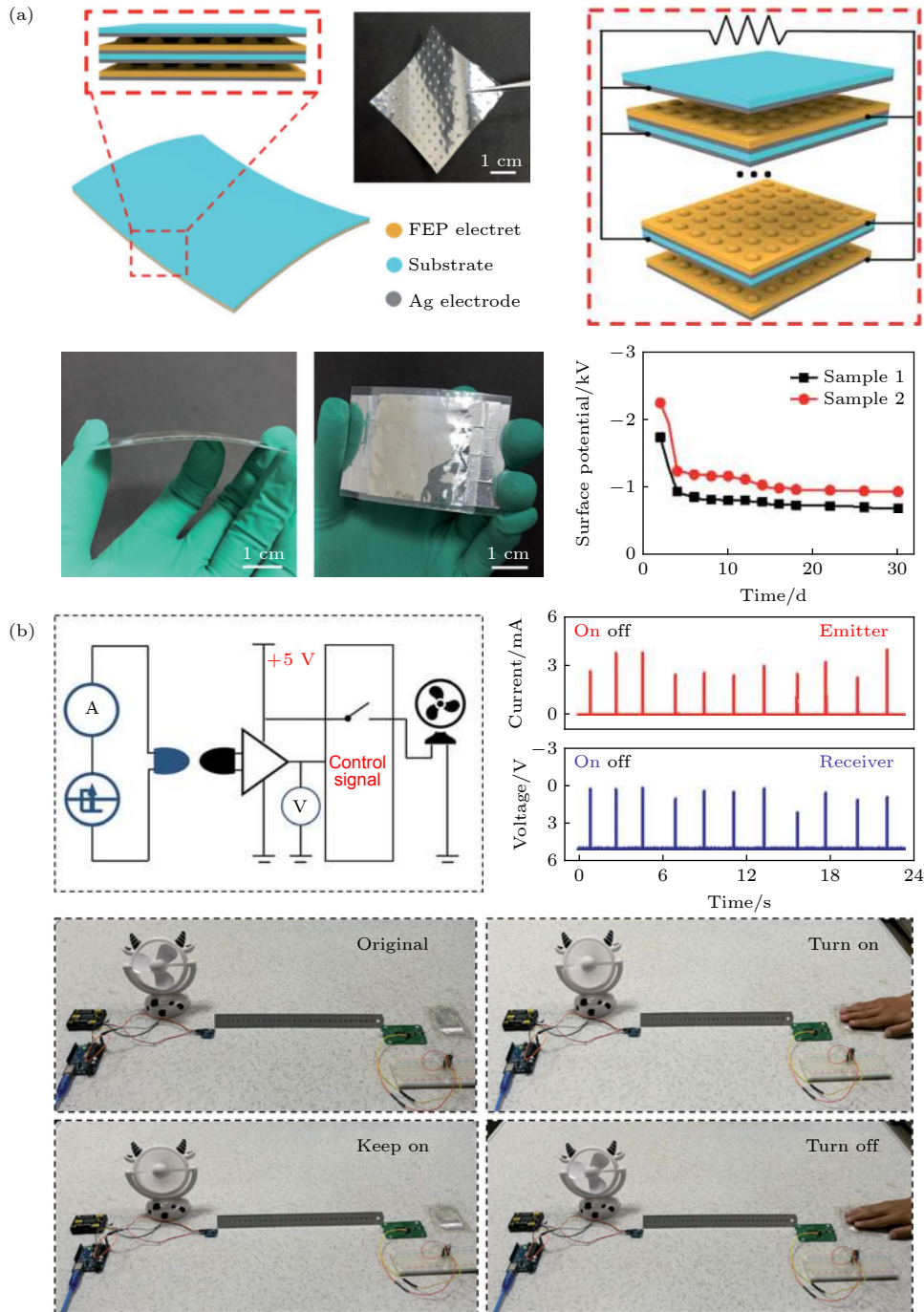


图 13 自供电无线远程操控系统 (a) FEP 球状突起阵列驻极体膜的示意图和实物图; (b) 自供电无线操控系统控制风扇开关 (图片经允许转载, 版权所有 2017, Royal Society of Chemistry)^[74]

Fig. 13. Self-powered wireless remote system: (a) Schematic diagram and photograph of raised bubble shape FEP laminated films; (b) the fan can be controlled by self-powered wireless remote system. Images reproduced with permission. Copyright 2017, Royal Society of Chemistry^[74].

烯 (PFA) 立方体颗粒与 PFA 膜压制在一起, 形成阵列结构的柔性压电驻极体 (如图 12(c)). 基于这类柔性压电驻极体建立的健康监控系统除了可以得到脉搏、呼吸、心跳等生命体征信息, 还可以检测人们的行走步数.

Wu 等 [74] 还利用 FEP 的球状突起阵列压电驻极体膜 (如图 13(a) 所示) 制备了一种可以自供电的无线远程操控系统. 当操作者按压驻极体膜时, 利用红外发射器二极管系统, 可以向风扇发送指令, 控制风扇的开或关 (如图 13(b) 所示).

Tajitsu 等 [75] 设计了一种基于压电驻极体的能量采集地板. 将 FEP 膜和多孔 PTFE 膜层压得到压电驻极体单元, 对该单元经过多层堆叠后, 可以将其铺设在地板下面作为压电能量采集器 (如图 14 所示). 当受试者踩踏在地板上时, 瞬时产生功率可达 4500 μW .

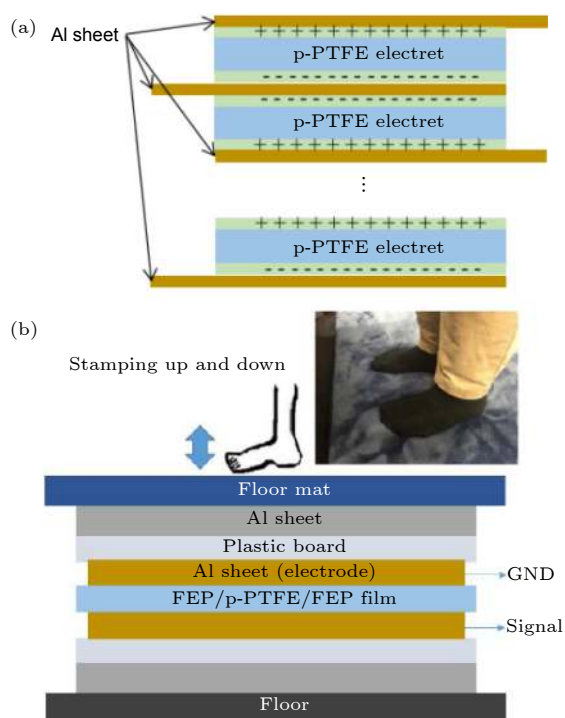


图 14 基于压电驻极体的地板下能量采集系统 (a) 多层堆叠的压电驻极体膜; (b) 地板下的能量采集系统 (图片经允许转载, 版权所有 2019, Japanese Journal of Applied Physics) [75]

Fig. 14. Underfloor energy harvesting system based on piezoelectrets: (a) FEP/p-PTFE/FEP multilayer films; (b) schematic view and photograph of the system. Images reproduced with permission. Copyright 2019, Japanese Journal of Applied Physics [75].

3.2.3 声能采集

由于压电驻极体的特性声阻抗非常低, 是目前所有压电材料中声阻抗最接近于空气特性声阻抗的压电材料, 因此, 压电驻极体特别适合开发以空气为传播媒介的换能器, 以及以降噪俘能为目的的声能采集器. Xue 等 [76,77] 利用压电驻极体材料制备了声能采集器件, 其中 IXPP 是一种较为理想的采集声能的压电驻极体材料. IXPP 的压电系数 d_{33} 和品质因数较大; 在较宽的音频范围内具有稳定的灵敏度, 适用于宽频带声能采集; 声阻抗较低 (约 0.03 MRayl), 与空气 (4×10^{-4} MRayl) 具有良好的匹配性; 环境友好. 以 IXPP 为机电耦合材料可以制备用于声能采集的换能器 (如图 15(a)): 首先利用热压步骤改变 IXPP 膜的微观结构, 进而提高膜的极化和储电能力; 随后利用电晕极化对膜进行充电使其具有压电性; 最后将铝电极蒸镀在膜的两个表面. 当声压作用于 IXPP 膜表面时, 其厚度方向会产生变形, 膜内气孔的宏观偶极矩发生变化而产生电荷, 实现声能向电能的转化. 声能采集测试系统如图 15(b) 所示: 扬声器发出的声波作用在 IXPP 声能采集器表面, 引起 IXPP 膜形变, 导致电极上感应电荷量的变化, 感应电荷量的变化由电荷放大器放大转换为电压信号, 被计算机记录分析. IXPP 压电驻极体一般与亥姆霍兹共振腔配合使用, 亥姆霍兹共振腔可以放大某一特定频率 (亥姆霍兹谐振腔频率) 的声压, 谐振腔的频率由腔体的结构参数决定. 通常利用亥姆霍兹共振腔汇聚低频声能, 放大声波的振幅, 提高声能采集器的采集效率 (如图 15(c)). 将 IXPP 压电驻极体膜贴在亥姆霍兹共振腔的底板上, 可以将汇聚的声能转变为电能. 与 PP 压电驻极体相比较, IXPP 压电驻极体膜的活性更高, 其接收灵敏度在 1 kHz 时为 -48 dB (3.8 mV/Pa), 约为 PP 膜样品 (1 kHz 时为 -61 dB, 0.9 mV/Pa) 的 4 倍 (如图 15(d) 所示) [76]. 该研究还表明, 通过增加亥姆霍兹谐振腔内壁上 IXPP 压电膜的面积可增强输出的电能. 从图 15 可看出, 当亥姆霍兹共振腔的五个内壁都附着了 IXPP 膜时, 该声能采集器在亥姆霍兹谐振腔的谐振频率 900 Hz 下的输出功率为 43 nW (图 15(e)), 约为单个内壁贴有 IXPP 膜的声能采集器的 5 倍.

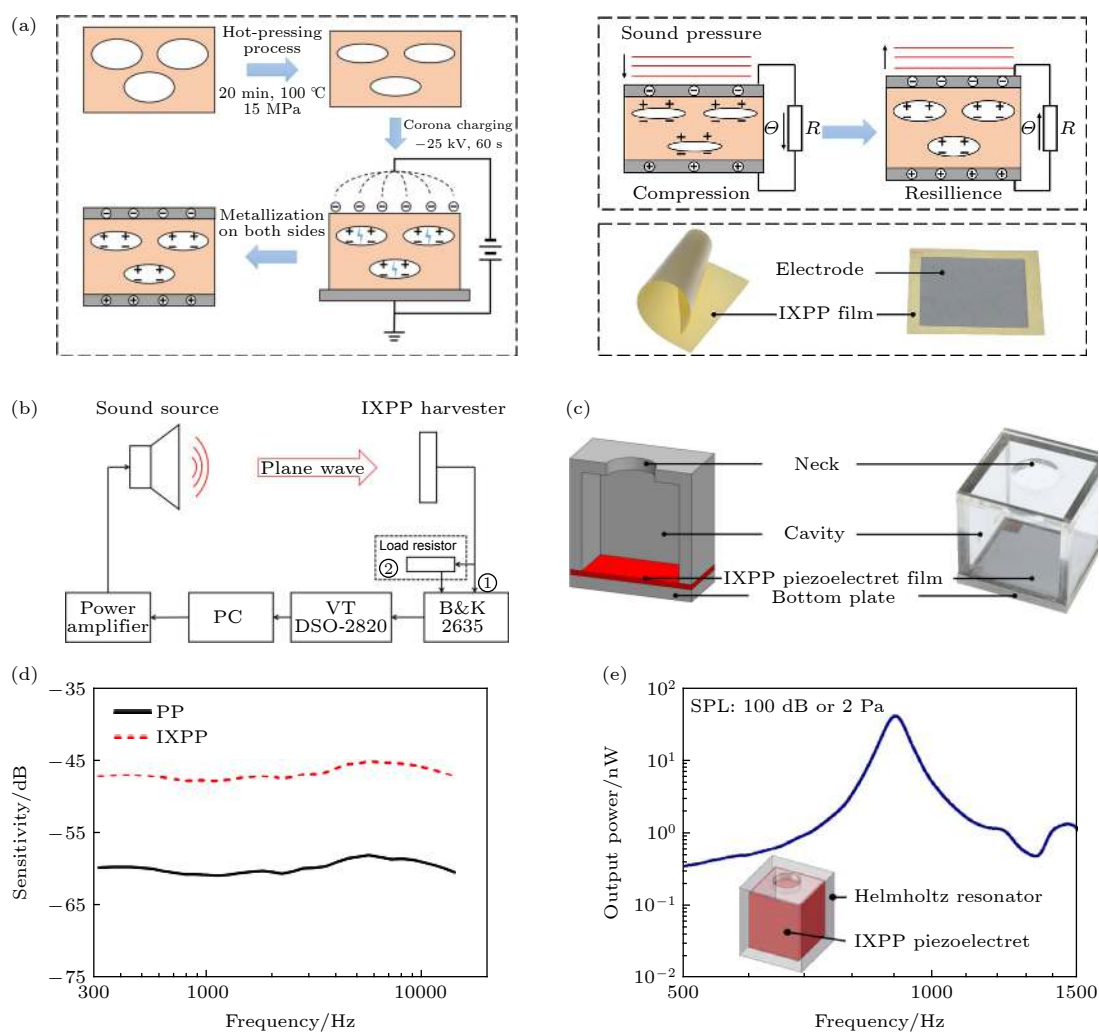


图 15 IXPP 声能采集器 (a) IXPP 压电驻极体薄膜的制备过程、工作原理、以及实物图; (b) 声能采集系统示意图; (c) 结合亥姆霍兹共振腔制得的声能采集器件的示意图和实物图; (d) PP 压电驻极体膜和 IXPP 压电驻极体膜制备得到的声能采集器件的灵敏度-频率曲线图; (e) 五个表面都附着 IXPP 样品的声能采集器件的输出功率-频率曲线图^[76,77]. 图片经允许转载, 图 (a), (b), (c), (e) 版权所有 2019, IOP Publishing Ltd., 图 (d) 版权所有 2018, IEEE

Fig. 15. IXPP acoustic energy harvesters: (a) Schematic views of the preparation process, the working principle and the photographs of IXPP piezoelectret films; (b) experimental configuration of measurements for output power of IXPP acoustic energy harvesters; (c) cross-sectional view and optical image of IXPP energy harvesters made of a Helmholtz resonator with one IXPP piezoelectret film; (d) free-field sensitivities of PP and IXPP microphones in audio range; (e) schematic view (inset) and generated output power of an acoustic energy harvester consisting of a Helmholtz resonator with five IXPP films^[76,77]. Images reproduced with permission. Panels (a), (b), (c), (e) Copyright 2019, IOP Publishing Ltd., Panel (d) Copyright 2018, IEEE.

4 结 论

压电驻极体是以聚合物驻极体为基体, 以多孔微机械结构为显著特征的具有强压电效应的新一类机电换能材料, 其压电效应的产生是基体材料的驻极体性能和特殊的微孔机械结构协同作用的结果. 压电驻极体不仅具有与 PZT 相当的强压电电荷系数, 而且压电电压系数远高于压电陶瓷 PZT 和铁电聚合物 PVDF 及其共聚物. 此外, 压电驻极

体还表现出高柔韧性、低密度 (约 330 kg/m^3)、低特性声阻抗 (约 0.03 MRayl)、低相对介电常数 (约 1.6)、可大面积成膜、环境友好、低成本等特点. 但是, 由于目前开发的压电驻极体的基体均为高分子聚合物, 所以压电驻极体的热稳定性与压电陶瓷有较大的差距. 例如, 目前最常见的 PP 压电驻极体的工作温度小于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 热稳定性较好的氟聚合物和 COC 压电驻极体的工作温度一般小于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$. 另外, 压电驻极体较强的压强依赖性也限制了其应用范围. 与执行器相比较, 压电驻极体更适合用来

开发以高灵敏度、柔性、轻量化、环境友好等为目标各类传感器和机械能采集器。

在传感器应用方面, 压电驻极体已成功应用于声学、医疗健康、控制检测、智能交通、体育休闲、人机界面以及安防等领域^[78]。2004年, Hillenbrand和 Sessler^[79]利用压电驻极体薄膜研发出一款新型的麦克风, 避免了传统驻极体麦克风结构、工艺复杂的缺点, 将传统的振膜、垫片和金属极板三层结构简化为一层压电驻极体薄膜。芬兰 Emfit 公司用压电驻极体材料制备了一款监测心率变化的 EMF-IT QS + ACTIVE™ 传感带。由于压电驻极体的超高灵敏度, 故该传感带在工作时可以被放置在特别厚的床垫下, 是一款无接触健康监测器^[80]。芬兰 B-band 公司利用压电驻极体薄膜研发出了轻巧、超薄、高保真的吉他拾音器^[81]。芬兰 Screenshot 公司依托压电驻极体薄膜的柔性开发了结构更加简单、轻薄的压电键盘^[82]。芬兰 Panphonics 公司则利用压电驻极体薄膜实现了一种廉价的主动噪音控制, 并被广泛应用于银行等公共场所^[83]。

在机械能量采集应用方面, 压电驻极体同样具有优异的表现。在振动能量采集器中, 可以根据振源的频率特征, 利用压电驻极体膜的柔韧性和大面积优点, 通过折叠和叠层的方式调节器件的谐振频率并增大输出功率; 构建两端固结悬臂梁器件, 利用力放大和压电驻极体膜的横向压电效应, 可以在微型能量采集器上获得大的输出功率。在人体动能采集方面, 主要发挥压电驻极体的高活性、低密度、强柔韧性、覆盖面大等优势, 结合人体动能的特点, 制备出可穿戴的轻量化器件。声能的特点是能量密度低、频率分布范围广、以及传播媒介主要是空气等。因此, 在基于压电驻极体声能采集器的设计中, 可通过声能的汇聚和压电驻极体膜面积的增大等手段来提高声能采集器的输出功率。此外, 相比于其他传统的压电材料, 压电驻极体超低的特性声阻抗使其在声能采集器上具有特别的优势。

然而与无机材料相比, 基于压电驻极体膜的能量采集器的内阻比压电陶瓷能量采集器的大两个数量级以上, 能量的内部损耗较大, 导致输出功率较低, 在应用方面受到了一定程度的限制。但是, 可以通过增大压电驻极体膜的面积而降低内阻。另外, 压电驻极体普遍受到工作温度的限制。随着环境温度的升高, 材料的热稳定性下降, 电荷储存能力下降。随着工作温度的继续升高, 压电驻极体材料会产生软化、老化、熔融、分解等一系列变化, 导

致能量采集器件转换效率降低, 甚至损坏失效。尽管研究人员在改善压电驻极体膜的热稳定性上做了大量工作^[36,84], 但是目前还未达到高温压电材料的要求^[85]。最后, 压电驻极体材料一般具有压强依赖性, 故在实际应用中需要根据实际设计的器件要求, 来寻找适用的压强区间。

在未来, 可以根据实际应用场景, 充分利用压电驻极体膜的高活性、低声阻抗、高柔韧性、低密度、低成本、大面积等特点, 通过力学串联、力学并联、电学串联和电学并联等方式的组合, 灵活设计高性能微能量采集器件。

参考文献

- [1] Statista Research Department <https://www.statista.com/statistics/471264/iot-number-of-connected-devices-worldwide/> [2020-4-25]
- [2] Fan K Q, Zhang Y W, E S J, Tang L H, Qu H H 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 203903
- [3] Zhu J X, Liu X M, Shi Q F, et al. 2020 *Micromachines-Basel* **11** 7
- [4] Yang Y Y W, Wang S, Stein P, Xu B X, Yang T Q 2017 *Smart Mater. Struct.* **26** 045011
- [5] Kim H, Tadesse Y, Priya S 2009 *Energy Harvesting Technologies* **3** 39
- [6] Panda P K, Sahoo B 2015 *Ferroelectr.* **474** 128
- [7] Bauer S, Gerhard-Multhaupt R, Sessler G M 2004 *Phys. Today* **57** 37
- [8] Bauer S 2006 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **13** 953
- [9] Qiu X L 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 011101
- [10] Mohebbi A, Mighri F, Ajji A, Rodrigue D 2018 *Adv. Polym. Tech.* **37** 468
- [11] Ma X C, Zhang X Q, Sessler G M, Chen L, Yang X Y, Dai Y, He P F 2019 *AIP Adv.* **9** 125334
- [12] Zhang X W, Zhang X Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167702 (in Chinese) [张欣梧, 张晓青 2013 物理学报 **62** 167702]
- [13] Gerhard-Multhaupt R 2002 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **9** 850
- [14] Zhang X Q, Huang J F, Chen J B, Wan Z M, Wang S, Xia Z F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 182901
- [15] Zhang X Q, Huang J F, Wang X W, Xia Z F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3525 (in Chinese) [张晓青, 黄金峰, 王学文, 夏钟福 2009 物理学报 **58** 3525]
- [16] Chen L, Cao J L, Li G L, Fang P, Gong X S, Zhang X Q 2019 *IEEE Sens. J.* **19** 11262
- [17] Zhang X Q, Pondrom P, Sessler G M, Ma X C 2018 *Nano Energy* **50** 52
- [18] Ko W C, Chen J L, Wu W J, Lee C K 2008 *Proc. SPIE* **6927** 69271V
- [19] Fang P, Wirges W, Wegener M, Zirkel L, Gerhard R 2008 *E-Polymers* **8** 1
- [20] Fujita T, Fujii K, Onishi T, Kanda K, Higuchi K, Maenaka K 2011 *Procedia Eng.* **25** 733
- [21] Furukawa T 1989 *Phase Transitions* **18** 143
- [22] Guo D, Cai K, Wang Y 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 2531
- [23] Salimi A, Yousefi A 2003 *Polym. Test.* **22** 699
- [24] Ribeiro C, Sencadas V, Ribelles J L G, Lanceros-Méndez S

- 2010 *Soft Mater.* **8** 274
- [25] Yang D C, Chen Y 1987 *J. Mater. Sci. Lett.* **6** 599
- [26] Ye H J, Shao W Z, Zhen L 2013 *J. Appl. Polym. Sci.* **129** 2940
- [27] Li X, Lim Y F, Yao K, Tay F E H, Seah K H 2013 *Chem. Mater.* **25** 524
- [28] Lindner M, Hoislbauer H, Schwödianer R, Bauer-Gogonea S, Bauer S 2004 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11** 255
- [29] Mo X W, Zhou H, Li W B, Xu Z S, Duan J J, Huang L, Hu B, Zhou J 2019 *Nano Energy* **65** 104033
- [30] Zhang Y, Bowen C R, Ghosh S K, Mandal D, Khanbareh H, Arafa M, Wan C 2019 *Nano Energy* **57** 118
- [31] Berlincourt D A, Curran D R, Jaffe H 1964 *Physical Acoustics* (Pittsburgh: Academic Press) pp169–270
- [32] Xu R, Kim S G 2012 *Power MEMS* Atlanta, GA, USA, December 2–5, 2012 p464
- [33] Sinoceramics http://sinocera.net/en/piezo_material.asp [2020-4-25]
- [34] Ohigashi H 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 949
- [35] Neugschwandtner G S, Schwödianer R, Vieytes M, et al. 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3827
- [36] Wu L M, Zhang X Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 177701 (in Chinese) [武丽明, 张晓青 2015 物理学报 **64** 177701]
- [37] Zhang X Q, Hillenbrand J, Sessler G M, Haberzettl S, Lou K 2012 *Appl. Phys. A* **107** 621
- [38] Zhang X Q, Sessler G M, Wang Y J 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 074109.1
- [39] Kachroudi A, Basrou S, Rufer L, Jomni F 2015 *J. Phys. Conf. Ser.* **660** 012040
- [40] Sessler G M, Hillenbrand J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3405
- [41] Paajanen M, Välimäki H, Leikkala J 2000 *J. Electrostat.* **48** 193
- [42] Zhang T L, Huang X, Zheng K, Zhang X W, Wang Y J, Wu L M, Zhang X Q, Zheng J, Zhu B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 157703 (in Chinese) [张添乐, 黄曦, 郑凯, 张欣梧, 王宇杰, 武丽明, 张晓青, 郑洁, 朱彪 2014 物理学报 **63** 157703]
- [43] Wegener M, Wirges W, Gerhard-Multhaupt R 2005 *Adv. Eng. Mater.* **7** 1128
- [44] Wegener M 2010 *Proceedings of SPIE* San Diego, California, United States, March 7, 2010 p76441A-1
- [45] Mohebbi A, Mighri F, Aji A, Rodrigue D 2015 *Cell. Polym.* **34** 299
- [46] Altafim R A C, Basso H C, Neto L G, Lima L, Altafim R A P, Aquino C V d 2005 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2005*. Nashville, TN, USA, October 16–19, 2005 p669
- [47] Altafim R A P, Qiu X L, Wirges W, et al. 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 014106
- [48] Zhang X Q, Hillenbrand J, Sessler G M 2006 *Appl. Phys. A* **84** 139
- [49] Zhang X Q, Cao G X, Sun Z L, Xia Z F 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 064113
- [50] Zhang X Q, Sessler G M, Xue Y, Ma X C 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 205502
- [51] Zhang X Q, Wang Y J 2014 *Proceedings of IEEE 15th International Symposium on Electrets* Baltimore, Maryland, USA, August 10–13, 2014 Poster P2.2
- [52] Zhang X Q, Pondrom P, Wu L M, Sessler G M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 193903
- [53] Li Y, Zeng C C 2013 *Macromol. Chem. Phys.* **214** 2733
- [54] Kachroudi A, Basrou S, Rufer L, Sylvestre A, Jomni F 2015 *Smart Mater. Struct.* **24** 125013
- [55] Kachroudi A, Basrou S, Rufer L, Jomni F 2016 *J. Phys. Conf. Ser.* **773** 012072
- [56] Zhong J W, Zhong Q Z, Zang X N, Wu N, Li W B, Chu Y, Lin L W 2017 *Nano Energy* **37** 268
- [57] Rychkov D, Altafim R A P, Gerhard R 2014 *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, Des Moines, IA, USA, October 19–22, 2014 p860
- [58] Ma X C, Ye R F, Zhang T L, Zhang X Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 177701 (in Chinese) [马星辰, 叶瑞丰, 张添乐, 张晓青 2016 物理学报 **65** 177701]
- [59] Ma X C, Zhang X Q 2017 *Smart Mater. Struct.* **26** 085001
- [60] Hagiwara K, Goto M, Iguchi Y, et al. 2012 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19** 1291
- [61] Zhang X Q, Huang J F, Wang F P, Xia Z F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1902 (in Chinese) [张晓青, 黄金峰, 王飞鹏, 夏钟福 2008 物理学报 **57** 1902]
- [62] Zhang X Q, Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2146
- [63] Anton S, Farinholt K 2012 *Proc. SPIE* **8341** 14
- [64] Pondrom P, Hillenbrand J, Sessler G M, Bös J, Melz T 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 172901
- [65] Pondrom P, Hillenbrand J, Sessler G M, Bös J, Melz T 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 1470
- [66] Sessler G M, Pondrom P, Zhang X Q 2016 *Phase Transitions* **89** 667
- [67] Anton S R, Farinholt K M, Erturk A 2014 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **25** 1681
- [68] Ray C A, Anton S R 2016 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **28** 408
- [69] Zhang X Q, Wu L M, Sessler G M 2015 *Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM)* Singapore, May 24–27, 2015 p24
- [70] Ben Dali O, Pondrom P, Sessler G M, Zhukov S, von Seggern H, Zhang X Q, Kupnik M 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 243901
- [71] Li W B, Zhao S, Wu N, et al. 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 23716
- [72] Yan C, Deng W L, Jin L, Yang T, Wang Z X, Chu X, Su H, Chen J, Yang W Q 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 41070
- [73] Wu N, Chen S W, Lin S Z, Li W B, Xu Z S, Yuan F, Huang L, Hu B, Zhou J 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 5065
- [74] Wu N, Jiang H L, Li W B, Lin S Z, Zhong J W, Yuan F, Huang L, Hu B, Zhou J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 12787
- [75] Tajitsu Y, Takarada J, Hiramoto M, et al. 2019 *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** SLLD05
- [76] Xue Y, Zhang X Q, Zheng J, Liu T, Zhu B 2018 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **25** 228
- [77] Xue Y, Zhao J F, Zhang X Q, Sessler G M, Kupnik M 2019 *Phys. Scr.* **94** 095002
- [78] eTouch <http://etouchcn.com/> [2020-7-15]
- [79] Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **116** 3267
- [80] Eimfit <https://www.emfit.com/active-life-sleep-and-recovery> [2020-7-15]
- [81] B-Band <http://www.b-band.net.cn/> [2020-7-15]
- [82] Screenshot <https://www.screenshot.com/> [2020-7-15]
- [83] Panphonics <https://panphonics.com/> [2020-7-15]
- [84] Fang P, Wegener M, Wirges W, Gerhard R, Zirkel L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 192908
- [85] Wu J G, Gao X Y, Chen J G, Wang C M, Zhang S J, Dong S X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 207701 (in Chinese) [吴金根, 高翔宇, 陈建国, 王春明, 张树君, 董蜀湘 2018 物理学报 **67** 207701]

REVIEW

Research progress of piezoelectrets based micro-energy harvesting*

Zhang Mi^{1) #} Zuo Xi^{2) #} Yang Tong-Qing^{2) †} Zhang Xiao-Qing^{1) ‡}

1) (*Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

(Received 29 May 2020; revised manuscript received 26 June 2020)

Abstract

In this paper, the progress of micro-energy harvesters by using piezoelectret-based transducers as a core element is reviewed, including basic physical principle and properties of piezoelectrets, and their applications in micro-energy harvesting. Piezoelectret is electret-based piezoelectric polymer with a foamed structure. The piezoelectric effect of such material is a synergistic effect of the electret property of the matrix polymer and the foam mechanical structure in the material. Piezoelectret, featuring strong piezoelectric effect, flexibility, low density, very small acoustic impedance and film form, is an ideal electromechanical material for lightweight flexible sensors and mechanical energy harvesters. The piezoelectret prepared by means of grid, template patterning, supercritical CO₂ assisted low-temperature assembly, lithography mold combined with rotary coating and hot pressing has regular voids and good piezoelectric properties. Piezoelectret has been used to harvest vibrational energy, human motion energy and sound energy.

According to the stress direction applied to the piezoelectrets, operating modes of energy harvesters can be divided into 33 and 31 modes. The vibrational energy harvesters based on piezoelectret are utilized to harvest medium frequency vibrational energy generated by factory machines, aircrafts, automobiles, etc. Such energy harvesters can generate considerable power even in a small size. Human motion energy harvesters are generally used to power wearable sensors. The high sensitivity, lightweight, and flexibility of the piezoelectret make such a material a promising candidate for harvesting human motion energy. Owing to very small acoustic impedance, high figure-of-merit, flat response in audio and low-frequency ultrasonic range, the piezoelectrets are more appropriate for acoustic energy harvesting in air medium than conventional PZT and ferroelectric polymer PVDF.

In the future, specific micro-energy harvesters using piezoelectrets as transduction material can be designed and fabricated according to the practical application environment, and their performance can be enhanced by using flexible connections of transduction elements.

Keywords: piezoelectret micro-energy harvesting, vibrational energy, human body motion energy, acoustic energy

PACS: 77.84.-s, 77.55.-g, 84.60.-h, 77.65.-j

DOI: 10.7498/aps.69.20200815

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61761136004).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: yangtongqing@tongji.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: x.zhang@tongji.edu.cn